第 29 卷　第 5 期　　材 料 研 究 学 报　　Vol. 29 No. 5
2015 年 5 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　May 2015

焰熔法制备单晶体生长室内的燃烧特性*

刘旭东　毕孝国　唐 坚　牛 微　董颖男

(沈阳工程学院能源与动力学院 沈阳 110136)

摘 要 以氢气和氧气的燃烧为基础, 研究了焰熔法生长单晶体过程中生长室内的燃烧特性。结果表明: 在O_2和H_2的流量分别为6 L/min和20 L/min条件下炉膛中心最高温度为3504.3 K, 根据这个结果可确定晶体生长的位置或确定在已知位置晶体生长所需要的最佳流量; 随着H_2流量的增大, 生长室内中心和径向的温度都逐渐提高, 而最高温度的位置随着O_2流量的增大而逐渐向下移动, 中心O_2流量每增大1 L/min, 最高温度的位置向下移动5 mm, 在距喷嘴110 mm处的温度平均升高230℃左右; H_2分布圆直径对生长室内中心与径向的温度分布、O_2的冲击深度和开始燃烧位置的影响很小。

关键词 材料合成与加工工艺, 焰熔法, 单晶体, 生长室, 燃烧特性

分类号 O782　　文章编号　1005-3093(2015)05-0394-07

Combustion Characteristic in Growth Chamber for Preparation of Single Crystal with Hydro-Oxygen Flame Fusion Method

LIU Xudong**　BI Xiaoguo　TANG Jian　NIU Wei　DONG Yingnan

(School of Energy and Power, Shenyang Institute of Engineering, Shenyang 110136, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.51472047, and the Project of New Energy Functional Material Preparation Technology Key Laboratory of Shenyang No. F12-260-1-00.

Manuscript received June 12, 2014; in revised form January 20, 2015.

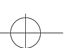
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (024)31975538, E-mail: liuxd@sie.edu.cn

ABSTRACT Combustion characteristic in growth chamber for preparation of single crystal with hydro-oxygen flame fusion method was investigated. The results show that along the centerline of growth chamber a peak temperature 3504.3 K could be reached when the flow rates of oxygen and hydrogen were 6 L/min and 20 L/min respectively. With the increasing hydrogen flow rate, the temperature of the center and the diameter of the central flame increased gradually in the chamber. With the increasing oxygen flow rate, the position of the peak temperature gradually moved down, which downward moved 5 mm when the central oxygen flow rate increased for 1 L/min, while the average temperature rose *ca* 230℃ at a distance 110 mm to the nozzle. The diameter of hydrogen distribution circle had little effect on the center and radial temperature distributions, the central oxygen impact and the ignition position of the flame. As a result, the optimal position for single crystal growth could be easily acquired for the preset flow rates of the two gases and *vice versa* .

KEY WORDS synthesizing and processing technic, flame fusion method, single crystal, growth chamber, combustion characteristic

焰熔法是生长高熔点氧化物晶体的重要方法之一。用焰熔法不仅可制备工艺宝石晶体, 如: 红宝石、蓝宝石、尖晶石和钛酸锶等, 还可制备激光晶体磁铅石型铝酸盐和光学晶体金红石等[1-5]。在晶体生长过程中, 生长室内的温度分布、生长速率、尤其是气体成分等参数决定晶体的生成、质量和最终的尺寸。这些参数除与炉体结构、燃烧器结构有关外, 还随着生长过程不断变化, 并相互影响[6-9]。测量结果表明, 燃烧器在生长室内形成的纵向和横向温度梯度很大。纵向温度梯度大导致晶体的冷却速度大、晶体完整性差、脆性大, 而横向温度梯度大则限制晶体的直径。因此, 在焰熔法生长氧化物单晶体过程中, 生长室内气体的燃烧过程、温度分布尤其是生长界面处纵向和横向气氛场、温度场的控制对单晶体

* 国家自然科学基金51472047和沈阳市新能源功能材料制备技术重点实验室建设项目F12-260-1-00资助。
2014年6月12日收到初稿; 2015年1月20日收到修改稿。
本文联系人: 刘旭东



的生长有极为重要的影响, 而且难以用实验测试分析燃烧过程和温度分布[10, 11]。因此, 用数值分析方法从理论上分析生长室内气体的燃烧过程和温度分布是非常重要也是极为必要的。本文以氢气和氧气的燃烧为基础研究气体流量、炉膛结构、喷嘴尺寸等参数对生长室内气体成分和流场、温度分布的影响。

1 计算模型的建立

1.1 炉体和喷嘴结构模型

炉体和喷嘴的结构, 如图1所示。图1a为炉体结构剖视图, 炉体高为250 mm, 外径为180 mm, 炉膛内腔为圆锥台型, 上部直径为40 mm, 下部直径为60 mm。炉体内的耐火层用刚玉粉和粘土混合而成, 保温层用石棉填充, 外壁是用1 mm厚的钢板制成的圆筒。图1b是喷嘴结构的俯视图, 中心孔直径为4 mm, 用于通入氧气和氧化物粉末, 在直径为18 mm的圆上均匀分布12个直径为2 mm的氢气孔。针对其结构特征并考虑模型的对称性, 选取如图2所示的计算模型。

1.2 基本方程及其边界条件

FLUENT软件基于完全非结构化网格的有限体积法, 而且具有基于网格节点和网格单元的梯度算法, 是解决对流传热和燃烧问题常用的CFD计算软件。根据图2所示的计算区域, 生长室内氢气和氧气的燃烧特性主要是由化学燃烧反应、湍流流动、对流与辐射换热等现象的耦合而成, 描述流体流动的方程主要包括:

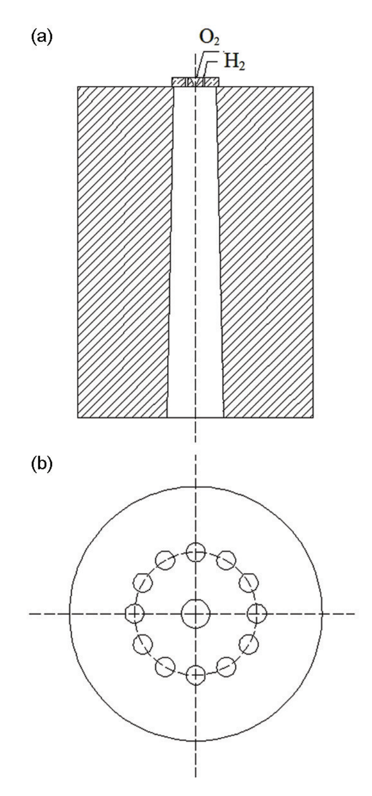


图1 炉体和喷嘴结构模型

Fig.1 The models for the structure of furnace (a) and nozzle (b)

质量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\rho u_i\right)=0 \tag{1}$$

式中, ρ为密度, u_i为速度矢量。

动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\rho u_i u_j\right)=-\frac{\partial p}{\partial x_i}+\frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} \tag{2}$$

式中, τ_{ij}是应力张量, p为压力, 定义为

$$\tau_{ij}=\left[\mu\left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j}+\frac{\partial u_j}{\partial x_i}\right)\right]-\frac{2}{3}\mu\frac{\partial u_l}{\partial x_l}\delta_{ij} \tag{3}$$

式中, u为动力粘度。

能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left[u_i\left(\rho E+p\right)\right]=\frac{\partial}{\partial x_i}\left(k_{\mathrm{eff}}\frac{\partial T}{\partial x_i}-\sum_{j'}h_{j'}J_{j'}+u_j\left(\tau_{ij}\right)_{\mathrm{eff}}\right)+S_h \tag{4}$$

式中, E为总能量, k_{eff}为有效导热系数, $J_{j'}$是组分j'的扩散通量, 方程右边前三项分别为导热项、组分扩散项和粘性耗散项, S_h化学反应热的源项。

流体流动湍流模型选取标准k-ε模型, 其湍动能k和耗散率ε方程分别为[12]

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left[\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_i}\right]+G_k+G_b-\rho\varepsilon-Y_M=0 \tag{5}$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left[\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i}\right]+C_{1\varepsilon}\frac{\varepsilon}{k}\left(G_k+C_{3\varepsilon}G_b\right)-C_{2\varepsilon}\rho\frac{\varepsilon^2}{k}=0 \tag{6}$$

式中, μ_t为湍流粘度, G_k为平均速度梯度产生的湍动能, G_b为浮力产生的湍动能。



图2 生长室区域计算模型

Fig.2 The calculation model for growth chamber

对于H_2和O_2的燃烧反应，由于燃烧反应的速率很高，燃烧区域中湍流形成的H_2和O_2的对流混合比燃烧过程慢得多，因此在该区域中它们很快烧完。因此总的化学反应速率受湍流混合的控制，在Fluent中使用Magnussen和Hjertager的涡耗散模型，化学反应速率可表示为

$$R_{i,r}=v'_{i,r}M_{w,i}AB\rho\frac{\varepsilon}{k}\frac{\sum_{P}Y_P}{\sum_{j}^{N}v''_{j,r}M_{w,j}} \qquad (7)$$

式中Y_P为P产物质量百分比，A和B为经验常数，一般分别为4.0和0.5。

求解边界条件可确定为：

(1) 中心O_2和H_2的喷嘴入口可设定体积流量，分别为q_{v1}=6 L/min和q_{v2}=20 L/min;

(2) 生长室上部的热流量很小，可忽略，因此可做绝热边界处理，即q_1=0;

(3) 由于在炉体轴向方向的传热量远小于径向方向的传热，因此可忽略炉体轴向方向传热，即，生长室内壁向外传递的热流量为$q_2=R_2h\left(T_w-T_f\right)/R_1$;

(4) 生长室出口压力为0。

2 计算结果和分析

2.1 生长室内的温度场、气氛场、分布特征

根据实验条件，确定中心O_2和H_2流量分别为6 L/min和20 L/min。根据上述方程和设定的边界条件，用FLUENT软件计算生长室内温度与气体成分的分布。

图3给出了生长室内纵截面上的温度分布。从图3可以看出，在生长室内火焰呈中心对称分布。因为中心O_2流量较大，而且中心孔截面积较小，因而在中心对称轴上形成较大的O_2流，并向外扩散。根据设定的涡耗散模型，O_2与周围的H_2混合燃烧。由于生长室内处于富H_2状态，O_2流逐渐消耗完并在生长室内形成以中心线为轴的高温火焰区域，其最高温度达到3504.3 K，结合图4可以分析出，最高温度在距离喷嘴85.8 mm处。通过对中心线上的温度分布特征进行分析，根据制备晶体的熔点温度能够准确地调整晶体生长位置，比如生长钛酸锶单晶体，其熔点为2323 K，其生长位置应该是在距离喷嘴125 mm处。同时，根据现有观察孔的位置，可通过调整H_2与O_2的流量得到晶体生长所需要的最佳温度。

图5给出了生长室内壁沿高度方向的温度分布。从图5可见，在内壁的高度方向高温区主要分布在距离喷嘴60-100 mm处。其原因是，中心火焰最高温度在距离喷嘴85.8 mm处，最高温度的火焰向生长室内壁进行辐射和对流换热，导致在炉壁此位置的上下对称区域产生很高的炉壁温度，区域宽

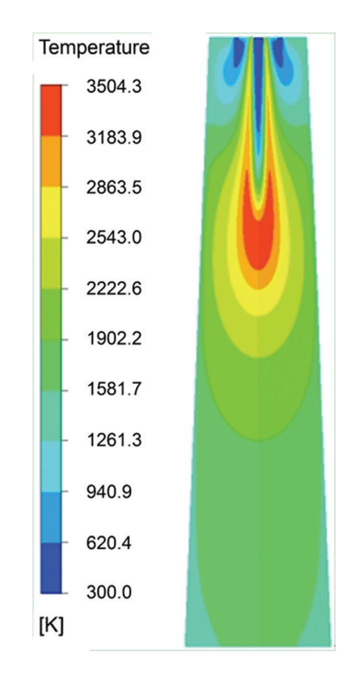


图3 生长室内纵截面上的温度分布

Fig.3 Temperature distribution for longitudinal section of growth chamber

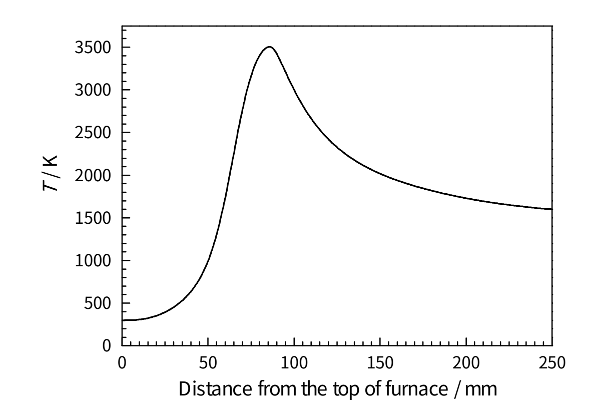


图4 生长室内中心温度分布

Fig.4 Temperature distribution for center line of growth chamber

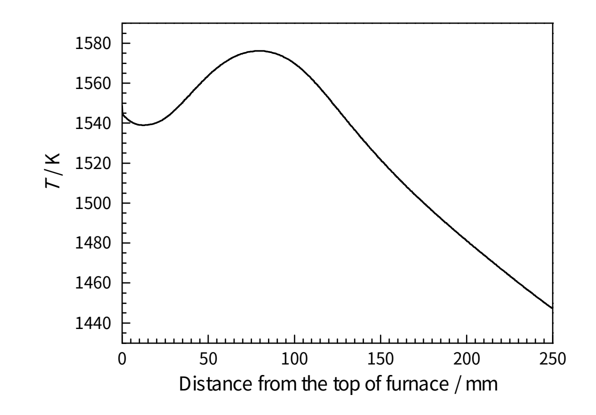


图5 生长室内壁温度分布

Fig.5 Temperature distribution for wall of growth chamber

度约为40 mm。分析生长室内壁温度分布, 因为炉壁在接受高温火焰热辐射的同时, 还向生长室内部的晶体进行热辐射, 影响晶体的生长过程。从图5还可知, 从炉膛入口到以下130 mm的高度内炉膛内壁的温度非常高。在此区域内炉膛耐火层的耐火度要求比较高, 因此应提高此区域刚玉粉的质量分数, 以提高炉体的使用寿命。

在用焰熔法制备单晶体的过程中观测孔的位置选择非常关键, 不同位置的温度不同导致晶体的生长状态不同。为了分析不同高度位置上生长室内径向方向的温度梯度对炉内晶体生长的影响, 图6给出了观测孔附近距离喷嘴不同位置的在径向上的温度分布。从图6可以看出, 在不同高度上温度都由中心逐渐向炉壁方向减少, 而且离喷嘴越近的高度径向温度梯度越大。只是离中心线10 mm距离

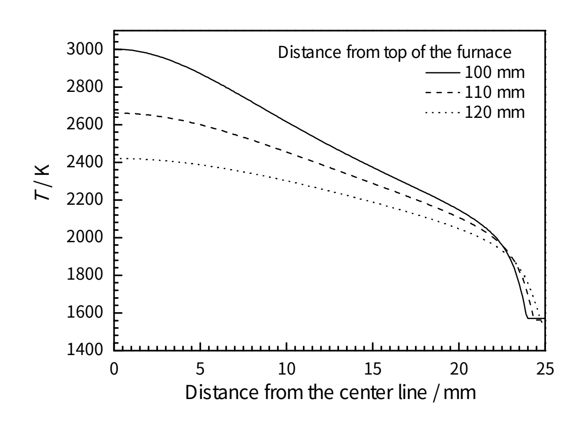


图6 观测孔处不同高度上生长室径向温度分布

Fig.6 The radial temperature distribution in different height at observation hole

内的温度在不同高度内变化较大, 而在距中心线10–20 mm内的温度在不同高度内的变化较小。因此, 说明晶体直径在小于20 mm时晶体生长界面在观测孔中位置高低非常关键, 而当晶体直径大于30 mm时晶体生长界面位置对晶体状态的影响较小。熔点为2323 K的钛酸锶晶体适合在离喷嘴120 mm的位置生长, 有利于得到稳定的晶体生长状态, 在此H_2和O_2流量条件下晶体直径约能达到10 mm。

生长室内的气氛场是决定单晶体稳定生长的一个关键条件, 如金红石单晶体一般在氧化气氛条件下生长, 而钛酸锶单晶体一般在还原气氛条件下才能稳定生长。因此, 需要用数值分析方法得到晶体生长界面附近的气氛场。图7给出了生长室内气氛分布特征。从图7可以看出, 计算条件为富氢状态, 氧气从入口进入后直接与氢气燃烧耗尽, 而氢气在出口处与空气中的氧气发生反应而燃尽。因此, 在整个生长室内氢气和氧气分布主要集中在喷嘴附近, 而晶体生长位置附近的气氛主要由水蒸气和多余的氢气组成, 产生的水蒸气主要分布在燃烧区域下面。

2.2 H_2流量的影响

在用焰熔法制备单晶体的过程中, H_2和O_2的相对流量不仅决定了生长室内的氧化还原气氛, 更为重要的是影响了生长室内的温度分布, 而且随着晶体直径的不断增大, 晶体生长所需要的H_2和O_2量逐渐增多。图8和图9分别给出了在O_2流量为9 L/min时不同H_2流量对生长室内中心温度和径向温度分布的影响。从图9可以看出, 当O_2流量不变时随着H_2流量的增大, 生长室内中心轴和径向温度都是逐

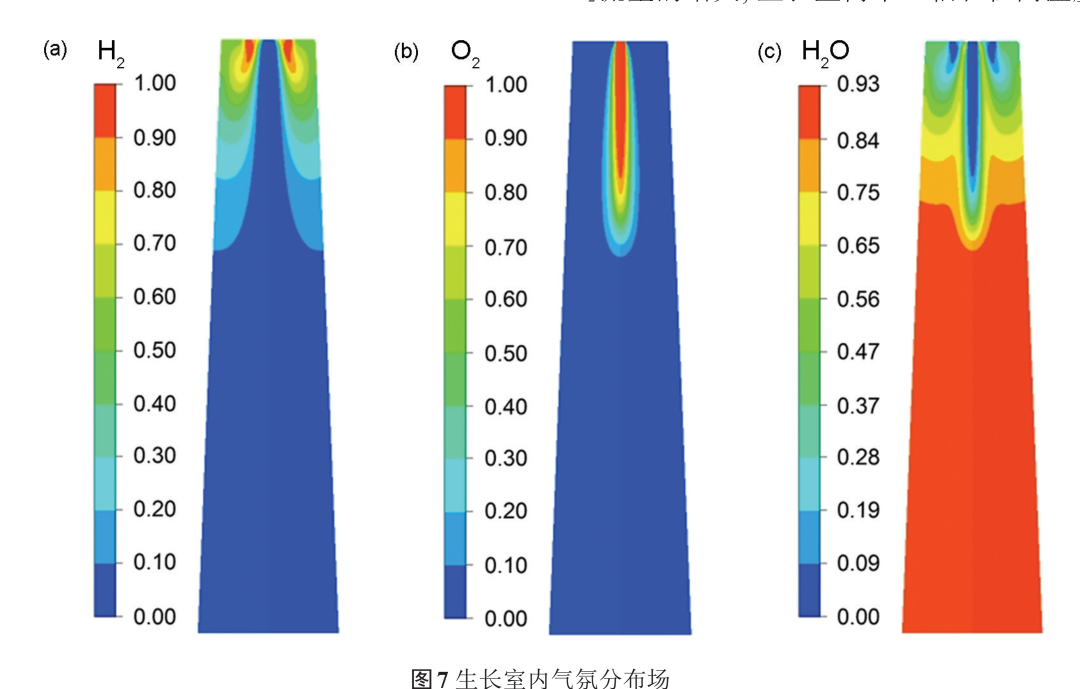


图7 生长室内气氛分布场

Fig.7 Gas composition distribution in growth chamber, (a) H_2, (b) O_2 and (c) H_2O

渐增大的。由图8分析可以得知，在中心处离喷嘴85 mm的距离内中心温度随着H_2流量的增大基本不变，说明在此范围内是O_2的吹入深度，温度的分布主要取决于O_2流量。另外，在H_2流量由16 L/min增大到17 L/min和18 L/min时中心平均温度的提高较大，而当H_2流量为19 L/min、20 L/min时中心温度只在最高位置处提高，其它位置基本不变，说明多余的H_2流在火焰尾部用于维持还原气氛。这些计算结果表明，在生长室内中心上的O_2与其周围的H_2事实上并没有全部参与燃烧反应。当H_2流量为16 L/min和17 L/min时，由于中心O_2过量发生燃烧反应放出的热量主要取决于H_2的流量，中心过量的O_2将燃烧反应后的高温烟气吹入更深的位置并带走一部分热量，使中心线上90-140 mm位置上的温度下降较快。当H_2流量为19 L/min和20 L/min时，从理论上分析，H_2过量时燃烧反应放出的热量应该取决于O_2流量，温度应该基本不变。但是实际上中心O_2并没有都参与反应，只是在H_2流量为20 L/min时有更多的O_2参与了燃烧反应而放出更多的热量，使高温位置的温度提高，同时O_2吹入深度的增加幅度稍有减小。

图9给出了在观测孔(距喷嘴110 mm)位置不同H_2流量条件下径向温度分布。由图9可见，当H_2流量为17 L/min和18 L/min时，径向温度由中心向壁面逐渐减小，但是径向平均温度升高。只有当H_2流量增加到19 L/min和20 L/min时，只在距中心线8 mm的范围内的温度升高，而在距离中心线10 mm以外的范围内的温度随着H_2流量的增加基本不变，甚至有减小的趋势。这个结果说明，H_2流量越大火焰周围多余的H_2量越多，低温的H_2将带走更多的热量，使火焰外围的温度有所降低。因此，为了生长出更大尺寸的单晶体H_2的流量不宜过量太大。

2.3 O_2流量的影响

图10和11分别给出了在H_2流量为20 L/min的条件下O_2流量对生长室内中心温度和径向温度分布的影响。从图10可见，当H_2流量不变时，随着O_2流量的增加生长室内中心温度的变化趋势基本相同。在30 mm内O_2冲击深度内中心温度基本为O_2的进口温度，然后O_2与周围的H_2发生燃烧反应而达到温度的最高值。在生长室内富H_2的条件下室

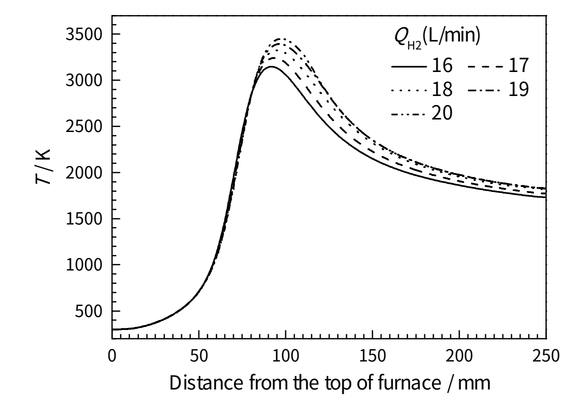


图8 H_2流量对生长室中心温度的影响

Fig.8 Effects of volume flow of hydrogen on center temperature in growth chamber, Q_{O_2} = 9 L/ min

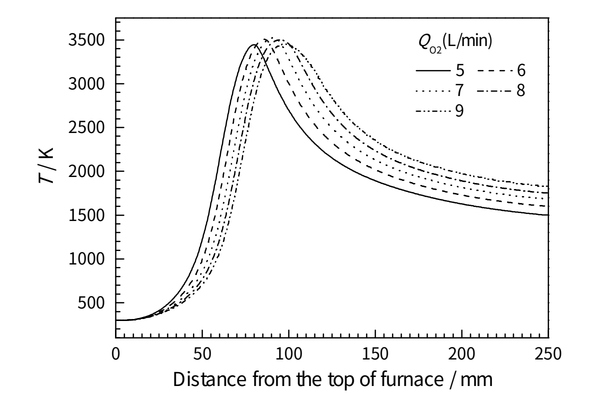


图10 O_2流量对生长室内中心温度的影响

Fig.10 Effects of volume flow of oxygen on center temperature in growth chamber, Q_{H_2} = 20 L/ min

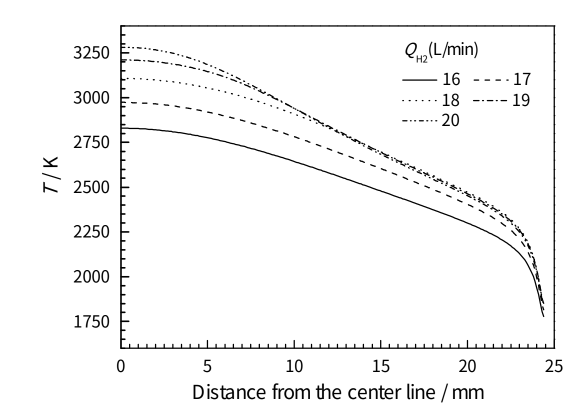


图9 H_2流量对生长室内径向温度分布

Fig.9 Effects of volume flow of hydrogen on radial temperature in growth chamber, Q_{O_2} = 9 L/ min

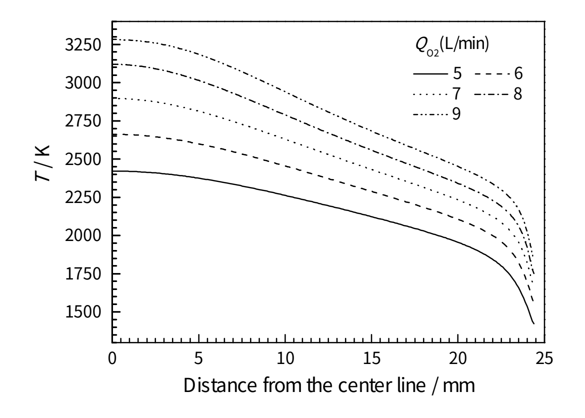


图11 O_2流量对生长室内径向温度分布

Fig.11 Effects of volume flow of oxygen on radial temperature in growth chamber, Q_{H_2} = 20 L/ min

内的最高温度主要取决于O_2流量, 因而随着O_2流量增加中心最高温度逐渐增大。但是, 并不是O_2周围所有的H_2参与反应。当O_2流量大于7 L/min时, O_2周围扩散过来的H_2不足以消耗所有的O_2时, 火焰被多余的O_2冷却而使最高温度有所降低, 中心最高温度的位置随着O_2流量的增加而逐渐往下移动, 中心O_2流量每增加1 L/min, 最高温度向下移动5 mm。

图11表明, 在H_2流量不变时不同O_2流量条件下观察孔位置处的径向温度分布趋势基本相同, 都是随着半径的增大径向温度逐渐降低, 而且中心O_2流量越大径向温度梯度变化越大。生长室内在H_2富裕的条件下, 中心O_2流量每增加1 L/min在观测孔(距喷嘴110 mm)位置处的温度平均升高230℃左右。因此, 在一个固定的晶体生长位置有一个合理的H_2和O_2流量, 并且随着晶体的不断长大晶体的直径不断增大, 需要的O_2流量也不断增大。

2.4 H_2分布圆直径的影响

图12和13分别给出了在H_2和O_2流量分别为20 L/min和9 L/min时不同H_2孔分布圆直径对生长室内中心温度和径向温度分布的影响。从图12和13可见, 当H_2和O_2流量不变时H_2分布圆直径对生长室内中心温度分布和径向温度分布的影响很小。计算结果表明, H_2分布圆直径对O_2的冲击深度和开始燃烧位置的影响非常小。其原因是, H_2和O_2的燃烧反应速率非常高, 且H_2和O_2向燃烧反应界面扩散得非常快, 生长室内的温度分布主要取决于O_2流量和H_2流量。

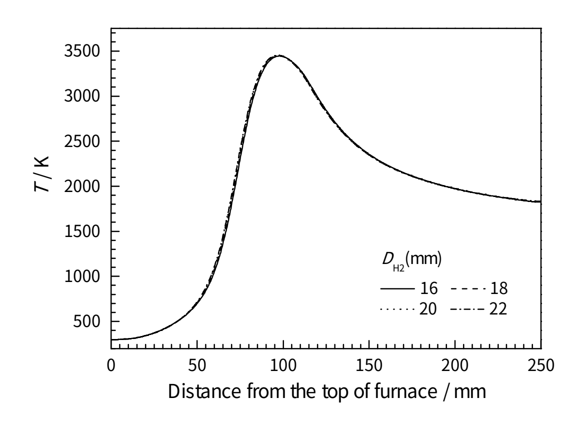


图12 H_2分布圆直径对生长室内中心温度的影响

Fig.12 Effects of diameter of circle for distribution of hydrogen on center temperature in growth chamber

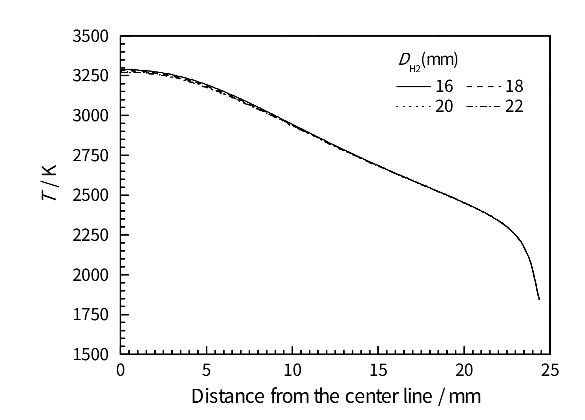


图13 H_2分布圆直径对生长室内径向温度分布

Fig.13 Effects of diameter of circle for distribution of hydrogen on radial temperature in growth chamber

3 结　论

1. 在O_2和H_2的流量分别为6 L/min、20 L/min的条件下炉膛中心最高温度为3504.3 K, 距喷嘴125 mm处中心温度可达到钛酸锶晶体的熔点温度2323 K, 可确定此条件下晶体生长位置, 或者根据现有观察孔位置, 通过调整H_2与O_2的流量来获得晶体生长所需要的最佳温度。

2. 当O_2流量不变时, 随着H_2流量的增加, 生长室内中心和径向温度均逐渐增大, 同时O_2吹入深度增加幅度稍微有所减小。

3. 当H_2流量不变时, 中心最高温度的位置随着O_2流量的增加逐渐往下移动, 中心O_2流量每增加1 L/min最高温度向下移动5 mm, 在观测孔(距喷嘴110 mm)位置处的温度平均升高230℃左右。

4. 当H_2和O_2流量不变时, H_2分布圆直径对生长室内中心与径向温度分布、O_2的冲击深度和开始燃烧位置的影响很小。

参 考 文 献

1 J. B. Donnet, H. Oulanti, T. Le Huu, M. Schmitt, Sythesis of large crystal diamond using combustion-flame method, Carbon, **44**, 374 (2006)

2 R. Falckenberg, Growth of Mg-Al Spinel Crystals of Large Diameter Using a Modified Flame Fusion Technique, Journal of Crystal Growth, **29**, 195(1975)

3 Hans J. Scheel, Historical aspects of crystal growth technology, Journal of Crystal Growth, **211**, 1(2000)

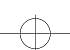
4 Xiao Guo Bi, Xu Dong Liu, Wei Niu, Flame-fusion growth of rutile single crystal, Advanced Materials Research, **535**, 2571(2012)

5 H. J. Scheel, Crystal growth technology CGT for energy: saving energy and renewable energy, J. Crystal Growth, **275**, 331(2005)

6 F. B. Khambatta, P. J. Gielisse and M. P. Wilson, Initial thermal model of the flame fusion crystal growth process, Journal of Crystal Growth, **13/14**, 710(1972)

7 Joseph A. Adamski, New oxy-hydrogen burner for flame fusion, Journal of Applied Physics, **36**(5), 1784(1965)

8 BI Xiaoguo, XIU Zhimeng, MA Weimin, SUN Xudong, Study on grow th of rutile (TiO_2) single crystals, Journal of Northeastern U



niversity (Natural Science), **25**(10), 977(2004)
(毕孝国, 修稚萌, 马伟民, 孙旭东, 金红石(TiO_2)单晶体的生长研究, 东北大学学报, **25**(10), 977(2004))

9 J. G. Bednorz, H. J. Scheel, Flame-Fusion Growth of $SrTiO_3$[J], Journal of Crystal Growth, **41**, 5(1977)

10 BI Xiaoguo, XIU Zhimeng, SUN Xudong, ZHAO Hongsheng, CAO Zhongjie, GUO Guoyou, XIAO Jitian, Experimental study on growth conditions of big- bulk rutile crystal, Journal of Synthetic Crystals, **33**(2), 244(2004)
(毕孝国, 修稚萌, 孙旭东, 赵洪生, 曹忠杰, 郭国有, 肖继田, 大尺寸金红石(TiO2)单晶体生长条件的实验研究, 人工晶体学报, **33**(2), 244(2004))

11 BI Xiaoguo, XIU Zhimeng, MA Weimin, SUN Xudong, ZHAO Hongsheng, GUO Guoyou, FU Jie, DING Qian, Study on effect of growth atmosphere and rate on preparation of rutile (TiO_2) single crystal, Journal of Synthetic Crystals, **33**(4), 657(2004)
(毕孝国, 修稚萌, 马伟民, 孙旭东, 赵洪生, 郭国友, 付 杰, 丁 千, 生长气氛和速度在金红石(TiO_2)单晶体生长中的作用研究, 人工晶体学报, **33**(4), 657(2004))

12 Ansys Fluent 12.0 Theory Guide, Ansys Inc., 4-13(2009)

